

## 주암댐 집수구역 내 하상퇴적물의 중금속 오염현황 및 거동 특성

염승준<sup>1\*</sup> · 이평구<sup>1</sup> · 강민주<sup>1</sup> · 신성천<sup>1</sup> · 유연희<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, <sup>2</sup>전북대학교 지구환경과학과

## Contamination Level and Behavior of Heavy Metals in Stream Sediments Within the Watershed of Juam Reservoir

Seung-Jun Youm<sup>1\*</sup>, Pyeong-Koo Lee<sup>1</sup>, Min-Ju Kang<sup>1</sup>, Seong-Cheon Shin<sup>1</sup> and Youn-Hee Yu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Minerals, Daejeon 305-350, Korea

<sup>2</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

We investigated the contamination and behavior of heavy metals in stream sediments within the watershed of Juam Reservoir. Many abandoned mines within the reservoir can act as a potential contaminant source for water quality. Heavy metal concentrations (Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in stream sediments from watershed are very low, indicating that content of heavy metals in the sediments probably do not affect the water quality in Juam Reservoir. However Pb concentration in the stream sediments increases downward streams, suggesting the possible diffusion of Pb contamination. According to the leaching ratio for stream sediments at a strong acidic condition in the abandoned mine areas, the relative mobility for metals decreases in the order of  $Pb > Zn = Cu > Ni > Cr$ , indicating that Pb can have a bad effect upon the water quality in Juam Reservoir. Moreover, if contaminated sediment is placed in the bottom of reservoir (*i.e.*, reducing condition), the relative mobility of Pb is the highest, indicating that Pb in the bottom sediments can be leached to water at interface between water and sediment with changing in physicochemical conditions.

**Key works** : Juam Reservoir, stream sediments, heavy metal contamination, chemical speciation, mobility

전라남도 보성군에 축조된 주암댐의 집수구역 내 하상퇴적물을 대상으로 중금속의 오염현황과 거동 특성을 알아보았다. 주암댐의 집수구역에는 많은 폐금속 및 탄광이 위치하고 있어 주암댐 호저퇴적물에 잠재적인 오염원으로 작용할 수 있다. 집수구역 내 하상퇴적물의 중금속 함량(Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)은 매우 낮기 때문에 주암댐의 호저퇴적물에 영향을 줄 것으로 판단되지 않는다. 하지만 폐금속광산지역 내 하상퇴적물의 Pb 함량은 하류로 갈수록 증가하는 경향을 보여, Pb의 오염 확산이 우려된다. 폐금속광산의 환경을 고려한 강산성 조건의 용출실험결과, 하상퇴적물의 용출비로부터 결정된 중금속의 상대적 이동도는  $Pb > Zn = Cu > Ni > Cr$ 로서, Pb이 주암댐 호저퇴적물에 영향을 미치는 원소가 될 수 있음을 시사해준다. 한편 댐으로 유입한 퇴적물이 호저에 놓이게 되면(즉, 환원환경), Pb의 이동도가 비교적 높게 나타나 물-퇴적물 경계에서 Pb의 수중으로 재용출될 수 있다.

**주요어** : 주암댐, 하상퇴적물, 중금속오염, 화학적 존재형태, 이동도

### 1. 서 론

물은 인류의 생존과 문명 발달에 필수적인 중요 자원이었으며, 수자원의 안정적 확보 및 관리는 인류의

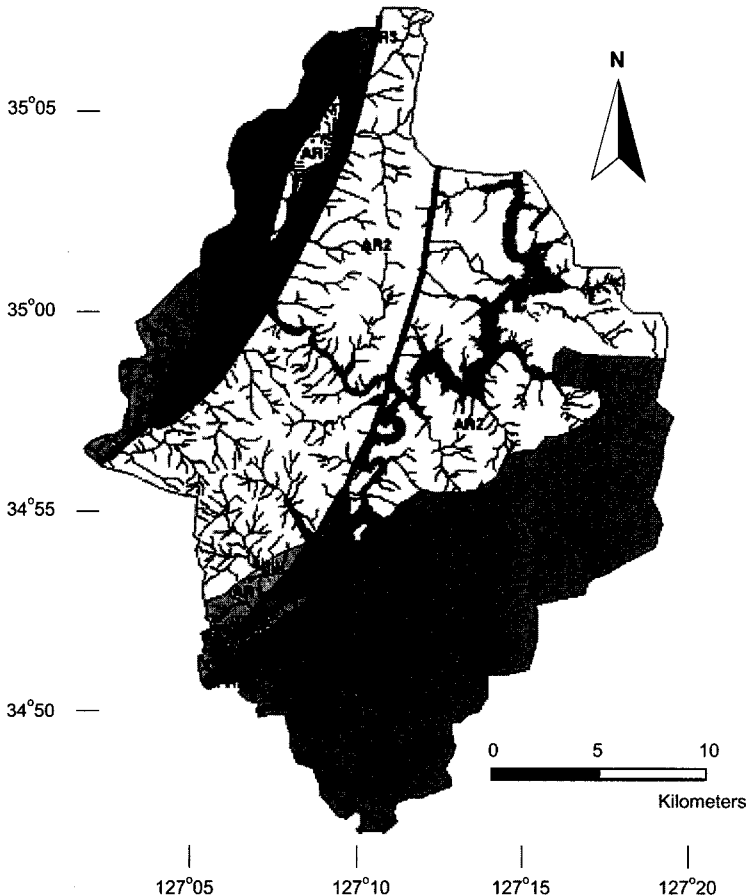
역사를 통하여 가장 중요한 문제 중 하나였다. 우리나라는 많은 강수량에도 불구하고 높은 인구밀도로 인해 물 부족국가로 분류되고 있다. 더욱이 최근 강과 댐의 집수구역에 인구가 집중되고 산업화가 진행됨에 따라

\*Corresponding author: sjyoum@kigam.re.kr

오염물질의 배출이 증가하여 강과 댐의 수질을 오염시키고 있다. 또한 폐금속광산(약 1,000 여개)과 폐석탄광산(수백 개)이 산재하고 있어 강과 댐의 수질이 크게 악화되고 있는 실정이므로, 이에 대한 대책마련이 시급한 실정이다.

강과 댐의 바닥에 집적된 하천 및 호저퇴적물 내의 중금속은 물리·화학적 환경의 변화에 따라 물-퇴적물 경계면에서 수중으로 재용출될 수 있어 수질에 중요한 오염원으로 작용할 수 있다. 특히 식수원 및 농업용수로 이용하는 경우에 더욱 심각한 환경문제를 야기하게 될 것이다. 한편 하천 혹은 댐의 오염퇴적물에 어패류와 식물이 서식한다면, 중금속이 이들의 생체 내에 축적되고, 먹이사슬을 통해서 육상동물 혹은 인간에게까지 오염에 의한 독성을 일으킬 수 있다. 이러한 오염문제는 그 오염원이 제거된 이후에도 오랫동안 수질오염을 야기할 수 있다.

중금속의 독성문제는 물과 퇴적물 내 중금속의 총합량뿐만 아니라 중금속의 존재형태에 따라 영향을 받는다. 퇴적물 내 중금속의 오염 정도와 범위에 대한 연구들은 대부분 강산추출에 의한 총합량 분석법에 의하여 이루어졌으나, 이러한 연구에서는 중금속의 이동도(mobility)와 생체흡수도(bioavailability)에 관한 정보를 얻을 수 없다(Kramer and Allen, 1988). 퇴적물 내 금속들은 다양한 형태로 존재한다: 이온교환형태(exchangeable), 흡착형태(specifically adsorbed), 탄산염광물형태(carbonate), 2차 철-망간 산화광물형태(secondary Fe and Mn oxides), 유기물 형태(organic matter), 황화광물(sulfides)과 규산염광물(silicates) 형태. 퇴적물 내 함유된 중금속 원소의 존재형태가 화학적으로 안정한 형태(불용성 광물) 또는 불안정한 형태(표면 흡착 내지 용해성 광물)인가에 따라 중금속 오염원으로서 환경에 미치는 영향의 차이가 있다. 즉, 불안



**Fig. 1.** A geologic map for the watershed of Juam Reservoir (AR & PR, Precambrian metamorphic rocks; P-T & C, Paleozoic sedimentary rocks; Kgr & MQP, Cretaceous igneous rocks; K3, Cretaceous volcanics).

정한 형태로 존재하는 중금속의 존재 비율이 높을수록 오염의 위험성은 증가한다.

우리나라는 최근 산업 활동의 증가에 따른 대기 오염으로 인하여 pH 4.8-5.0의 산성비가 내리고 있다(환경부, 2001). 이와 같은 산성비는 하천과 호수 등 수계환경을 산성화시키게 되며, 퇴적물에 흡착되어 있거나 탄산염광물 혹은 산화광물로 존재하는 중금속원소를 탈착 또는 용해시켜 수계환경의 오염을 가중시키고 있다(Davis and Leckie, 1978; Carignan and Tessier, 1988, Lee and Touray, 1998; 이평구와 이재호, 1999). 한편 광미와 폐석이 지표에 방치되어 있는 폐광산으로부터 유입된 하상퇴적물에는 황철석( $FeS_2$ )과 같은 황화광물을 다량 포함하고 있는데, 이는 산성비와 반응하여 용해됨으로써 수계의 산도(acidity)를 증가시켜 pH 3.5 이하의 강한 산성 환경을 형성할 가능성도 있다.

본 연구는 댐 호저퇴적물의 오염평가를 위한 연구의 일환으로, 전라남도 보성강에 축조된 주암댐에 직접 유

입되는 집수유역 내 하상퇴적물의 중금속 오염현황, 오염경로, 존재형태 및 이동도를 정량적으로 살펴보았다.

## 2. 연구지역의 개요

주암댐은 전라남도 섬진강의 제1 지류인 보성강에 축조된 다목적댐으로서 1984년에 착공하여 1991년에 완공되었다. 주암댐의 저수용량은 457백만 톤, 저수지 면적은 33.0  $km^2$ 이다. 댐 기능은 연간 용수공급 488.8백만 톤, 연간 발전량 50.1백만 kWh, 홍수 조절용량 80백만 톤이며, 현재 광주, 순천, 광양, 여수, 여천시 등에 생활·공업용수 등을 공급하고 있다. 주암댐은 전라남도 3개 시·군(순천시, 보성군, 화성군)에 걸쳐 있으며, 집수분지에 거주하는 인구수는 19,895명이다. 집수유역 면적은 1,010  $km^2$ 로서 토지이용현황은 임야가 가장 넓은 면적을 차지하고 있으며(76.6%), 그 외 논(9.5%), 밭(4.8%) 등이다(한국수자원공사, 2001).

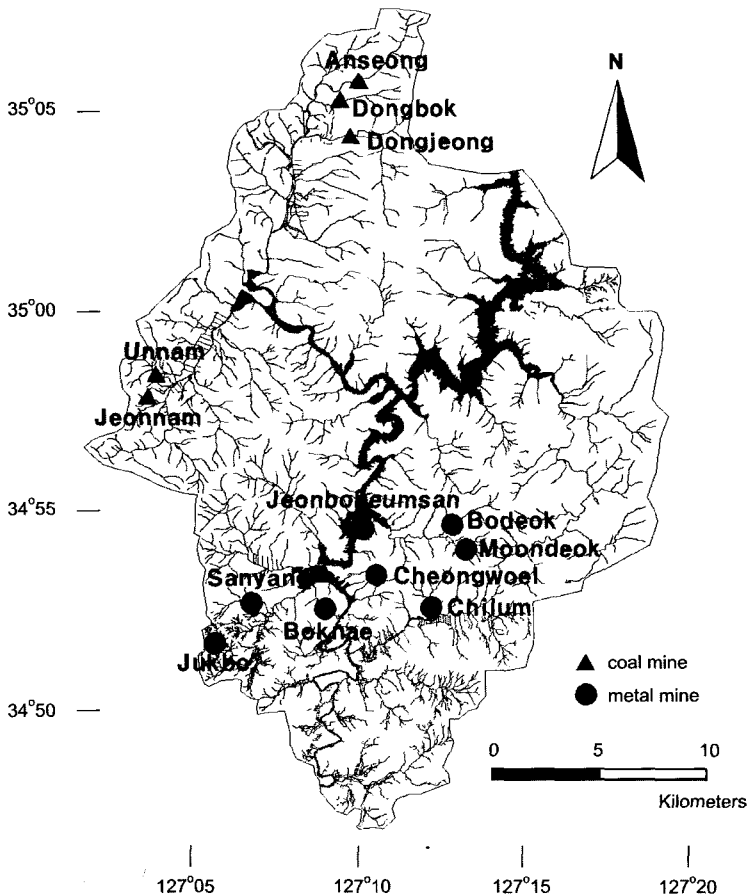


Fig. 2. Locations of the abandoned metal and coal mines within the watershed of Juam Reservoir.

주암댐 집수분지의 지질은 선캠브리아기의 변성암과 이를 부정합으로 피복하는 고생대 퇴적암 그리고 이들을 관입한 백악기 화성암류와 화산암류 등으로 구성되어 있으며, 변성암이 집수유역의 거의 대부분을 차지하고 있다(Fig. 1). 주암댐 집수유역 내에는 산업지역이 존재하지 않으나, 과거 개발된 광산에 대한 최소한의 관리가 이루어지지 않아 중금속에 의한 호저퇴적물 오염이 진행되었거나 또는 잠재적 오염원으로서 작용할 가능성이 있다(Fig. 2). 집수분지 내 주요 오염물질 배출업소는 총 921개소로서, 일반음식점이 가장 많고 (66%), 그 외에 숙박업 (5.5%), 휴게음식점 (6.5%), 자동차정비업 (2.6%), 주유소(2.7%) 등이 있다(한국수자원공사, 2001).

3. 연구 방법

주암댐 집수유역의 중금속오염(Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)

의 평가기준치를 구하기 위하여 총 233개의 집수분지 내 1-2차 수계 하상퇴적물(<150 μm)을 채취하고 화학 분석을 실시하여, 지질별 자연배경치(background)를 설정하고 원소별 분포도를 작성하였다. 그 다음으로 주암댐으로 유입되는 하상퇴적물의 중금속 오염현황을 파악하기 위하여 32개의 3-4차 수계 하상퇴적물 시료를 위와 동일한 방법으로 채취하였다. 채취지점은 주거지 및 농경지 지역과 폐금속 및 폐석탄 광산이 밀집되어 있는 지역을 고려하여 하천을 선택하였다(Fig. 3). 주암댐으로 직접 유입되는 3-4차 하상퇴적물과 1-2차 수계 하상퇴적물의 함량을 비교하여 주암댐으로 유입되는 중금속의 유입경로를 조사하였다. 시료의 전처리는 다음과 같다. 하상퇴적물 1g에 질산 5ml를 넣은 뒤 110°C에서 완전히 증발시킨 후, 과염소산과 질산(1:5 비율)의 혼합산 10ml를 넣고 흰색의 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시킨다. 이후 6N 염산 10ml를 넣고 30분간 가열한 후, 0.45 μm 멤브레인으로 여과하였다.

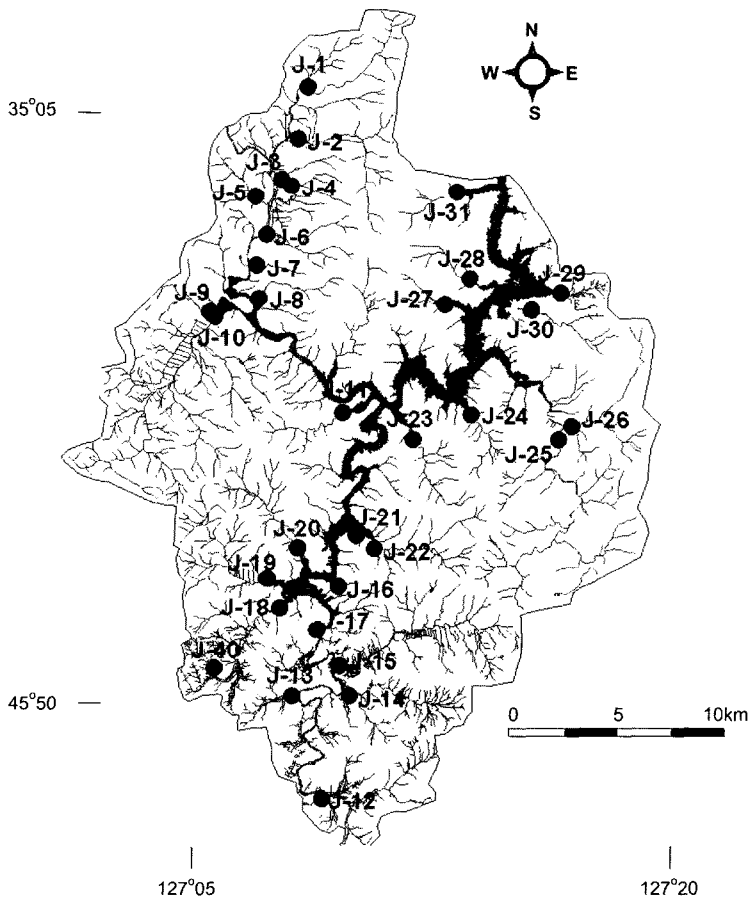


Fig. 3. Sampling locations of 3rd and 4th order streams and sediments.

3-4차 수계 하상퇴적물 내 중금속의 이동도를 알아보기 위하여 주압호의 지질, 토지이용도 및 하천의 크기 등을 고려하여 선별한 5개의 하상퇴적물 시료를 대상으로 연속추출실험과 용출실험 등 실내 실험을 수행하였다. 연속추출법은 하상퇴적물의 여러 구성광물과 수반되는 금속원소의 상대적인 결합세기(binding strength)와 물리화학적 환경 변화에 따라 발생할 수 있는 잠재적인 화학반응에 관한 정보를 제공하기 위해 사용하였다. 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 화학적 존재상태를 알기 위한 분석방법으로 많은 연속추출법이 제시되어 있으나(Baruah *et al.*, 1996; Clark *et al.*, 2000; Dold, 2003; Hamel *et al.*, 1999; Kersten and Forstner, 1986; Lee *et al.*, 1997b; Maiz *et al.*, 1997; Maiz *et al.*, 2000; Perin *et al.*, 1997; Robinson *et al.*, 1999; Tessier *et al.*, 1979), 본 연구에서는 Tessier *et al.*(1979)이 제시한 연속추출법을 이용하여 오염된 중금속 원소의 화학적 존재형태를 연구하였다(Table 1). 각 단계에서 회수된 슬러지는 다음 단계에서 분석하기에 앞서 탈염수(deionized water)로 세척하여 각 fraction 단계에서의 오염을 최소화하였으며 blank samples로 분석의 정확성을 검증하였다. 용출실험은 하상퇴적물 내 중금속(Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)의 용출거동 특성의 차이를 규명하기 위하여 실시하였으며, 산성비 조건(pH 3.0-5.0)과 폐광산 지역에서 형성될 수 있는 강한 산성 환경 조건(pH 1.0-3.0)을 고려하였다. 용출실험에 사용하는 반응용액은 빗물의 산도에 맞추기 위해 analytical grade(Merck)의 질산을 탈염수에 적당한 양을 첨가하여 질산농도를 pH 1.0-5.0까지 pH 0.5 단위로 변화시켜 준비하였다. 용출실험은 반응용액 50 ml에 시료 2.5 g를 혼합하여 24시간 동안

실온에서 교반하였으며, 시료와 반응용액을 혼합하는 즉시 parafilm으로 덮었다. 교반 후, 용액의 pH를 측정하였으며, 즉시 0.45 µm 멤브레인으로 여과하였다.

중금속 함량의 분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300watt, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade(Prolabo 또는 Merck)였고, ICP 분석시 사용된 Cr, Cu, Ni, Pb 및 Zn의 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution(Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에 이용된 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system을 사용하였다.

4. 연구 결과 및 토의

4.1. 집수유역내 1-2차 하상퇴적물의 지구화학적 특성

지질단위별 자연배경치는 집수유역의 233개 1-2차 수계 하상퇴적물 중 이차적인 영향이 전혀 없고 단일 종류의 지질단위로 구성된 집수분지의 하상퇴적물만을 엄선(144개)하여 설정한 값이다. 이는 주압댐 집수분지에서 특정 성분의 인위적인 오염(anthropogenic pollution)과 자연적인 부화(natural enrichment)를 평가할 때에 중요한 기준치가 된다. 본 연구에서는 자연배경치를 산술 평균치(mean)로 설정하였다. 자연배경치의 설정을 위한 지질의 분류는 그 분포와 성분 등 특성을 고려하여 선캠브리아기 변성암류, 고생대 퇴적암류, 백악기 화산암류로 구분하였다(Table 2).

집수유역 내 1-2차 수계 하상퇴적물의 중금속원소 함량은 지질성분을 잘 반영한다. Cr 함량은 14 ppm부터

Table 1. Sequential extraction procedure.

Fractions	Chemical Extractions
I(exchangeable)	1M MgCl <sub>2</sub> (pH=7)
II(carbonate)	1M NaOAc(pH=5)
III(amorphous Fe-Mn hydroxides)	0.04M NH <sub>2</sub> OH HCl in 25%(V/V) HOAc
IV(organic matters and sulfides)	0.02M HNO <sub>3</sub> +30%(V/V) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +3.2M NH <sub>4</sub> OAc in 20% HNO <sub>3</sub>
V(residuals)	HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub> +6N HCl

Table 2. Background concentrations(ppm) of heavy metals for each geologic unit within the watershed of Juam Reservoir.

Geologic Unit	No. of Samples	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Paleozoic Sedimentary Rocks	5	84	24	26	23	81	
Cretaceous Volcanics	8	85	18	39	22	108	
Precambrian Metamorphic Rocks	Granitic gneiss	74	117	25	32	20	100
	Porphyroblastic gneiss	57	112	24	41	22	102
mean		112	24	36	21	101	

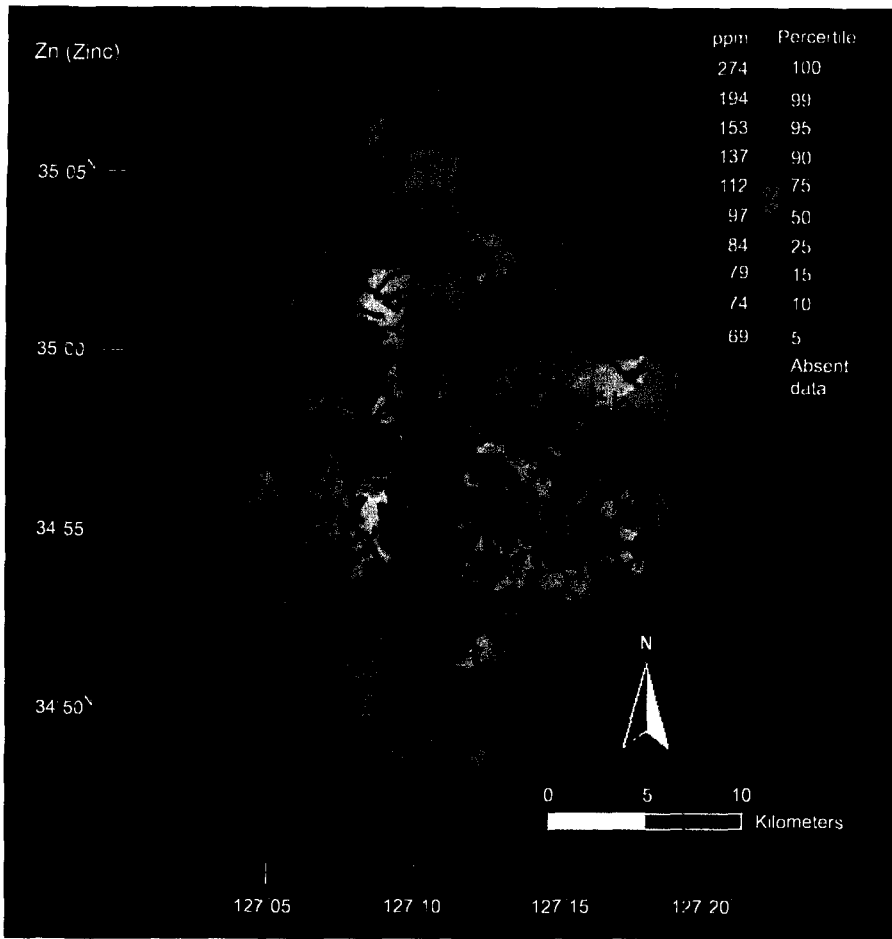


Fig. 4. A geochemical map for Zn distribution within the watershed of Juam Reservoir.

386 ppm까지이며, 평균 112 ppm이다. 선캠브리아기 변성암류인 화강암질편마암과 반상변정편마암의 Cr의 함량은 각각 117과 112 ppm으로 유사하며, 고생대 퇴적암은 84 ppm으로 변성암류보다 낮은 함량을 보인다. Cu 함량은 평균 25 ppm으로 최소 6 ppm부터 최대 65 ppm이다. 선캠브리아기의 변성암류와 고생대 퇴적암은 평균치에 가까운 24 ppm이며 백악기 중성화산암 지역은 18 ppm으로 다소 낮은 값을 보인다. Ni 함량은 2 ppm부터 최대 196 ppm에 이르며, 평균 35 ppm이다. 선캠브리아기 변성암류는 다양한 값을 갖으며, 반상변정질편마암(41 ppm)이 화강암질편마암(32 ppm)에 비해 높은 값을 갖는다. 한편 백악기 중성화산암(39 ppm)도 평균치보다 약간 높은 값을 보여주는 반면에 고생대 퇴적암은 낮은 값(26 ppm)을 갖는다. Pb 함량은 최소 8 ppm부터 최대 30 ppm에 이르며, 평균 21 ppm이다. 선캠브리아기의 변성암류, 백악기 중성화산암 및 고생

대 퇴적암의 Pb 함량은 평균치에 가까운 20-23 ppm의 범위를 보여준다. Zn 함량은 20 ppm부터 274 ppm까지이며, 평균 100 ppm이다(Fig. 4). 선캠브리아기의 변성암류는 100-102 ppm의 Zn 함량을 갖으며, 고생대 퇴적암은 이보다 적은 81 ppm을 보여준다(Table 2, Table 3).

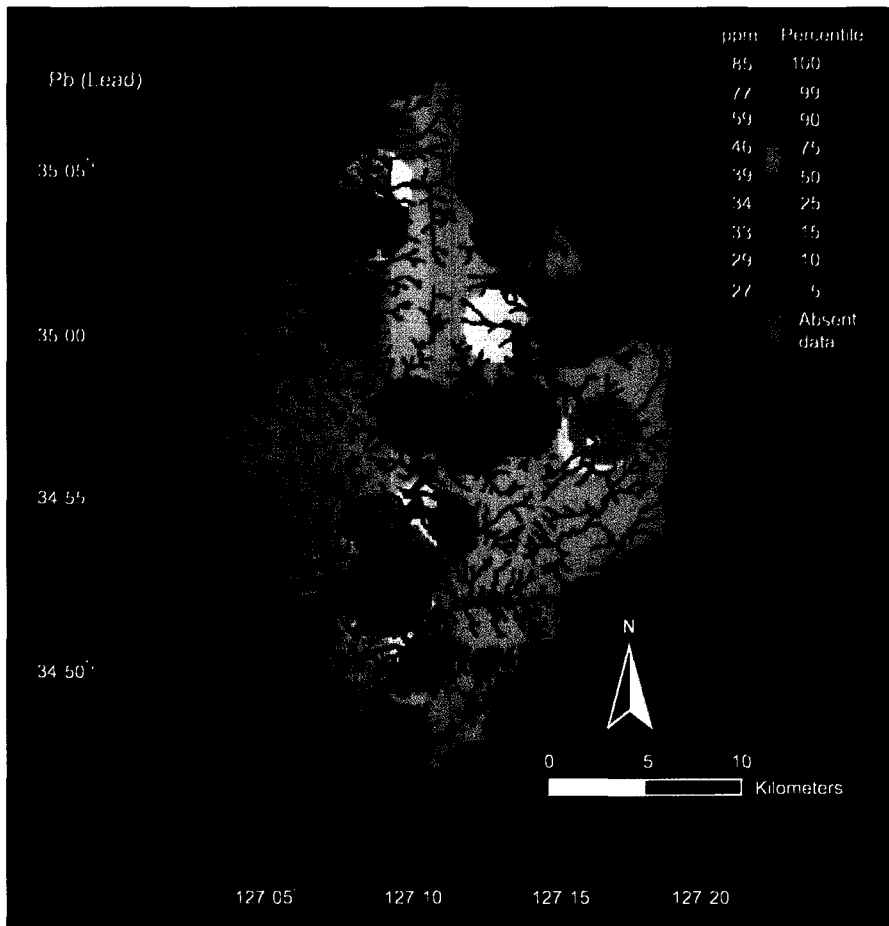
#### 4.2. 집수유역내 3-4차 수계 하천수 및 퇴적물의 오염 현황

주암호로 유입되는 3차 및 4차 수계에서 채취한 32개 하상퇴적물의 중금속 함량을 분석한 결과, 자연배경치와 거의 유사한 값을 보여준다(Table 3). Zn 함량이 비교적 높은 지역(100-150 µg/g)은 폐금속광산이 밀집되어 있는 지역이다. 폐광산 지역이 아닌 집수유역 동부지역의 상대적으로 높은 Zn 함량 값(178.8 µg/g)은 국부적인 Zn의 오염원이 존재할 가능성이 높은 것을 지시한다. Pb 함량이 가장 높은 지역은 폐금속광산이

**Table 3.** Comparison of heavy metal contents( $\mu\text{g/g}$ ) between 1<sup>st</sup>-2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> order stream sediments within the watershed of Juam Reservoir.

	Statistics	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1 <sup>st</sup> & 2 <sup>nd</sup> stream sediments (n: 233)	mean	112	25	35	21	100
	median	113	24	33	21	95
	std.	43	8	19	3	32
	max	386	65	196	30	274
	min	14	6	2	8	20
3 <sup>rd</sup> & 4 <sup>th</sup> stream sediments (n: 32)	mean	54	22	26	42	90
	median	55	21	27	40	81
	stdev	31	11	12	13	38
	max	159	69	59	85	223
	min	9	5	6	24	43

n: number of samples.



**Fig. 5.** Distribution for Pb concentration of 3<sup>rd</sup> & 4<sup>th</sup> order stream sediments within the watershed of Juam Reservoir.

밀집된 지역으로 일반적으로 40-60  $\mu\text{g/g}$ 의 범위를 보이며, 일부 지역에서 비교적 높은 값(60-85  $\mu\text{g/g}$ )을 보인다. 또한 폐석탄광산이 분포하는 지역의 Pb 함량도 폐금속광산의 분포지역과 유사한 함량을 보이고 있는 것으로 나타나 3-4차 수계 하상퇴적물의 Pb 오염원은

폐광산일 것으로 추정된다(Fig. 5). Cu 및 Ni 함량이 가장 높은 지역은 지질 및 폐광산과 관련이 없는 것으로 나타나 다른 오염원이 존재할 가능성을 지시하고 있다. Cr 함량이 가장 높은 지역은 폐금속광산 밀집 지역과 관련성이 있는 것으로 나타났으며, 퇴적암의 분

포지역보다는 변성암의 분포지역에서 채취한 퇴적물의 Cr 함량이 상대적으로 높은 것으로 나타나 지질과도 관련성이 있는 것으로 판단된다.

주암댐 호저퇴적물의 중금속오염의 기원이 자연적인지 또는 인간의 활동에 기인한 것인지를 구분하기 위하여 집수유역의 지질을 반영하고 있는 1-2차 수계 하상 퇴적물과 주거지역, 농경지 및 폐광산에 영향을 받은 3-4차 수계 하상퇴적물의 중금속 함량을 비교하였다(Table 3). 그 결과, 1-2차 수계 하상퇴적물에 비해 3-4차 수계 하상퇴적물의 함량이 더 낮은 원소(Ni, Cr), 거의 유사한 원소(Zn, Cu) 및 더 높은 원소(Pb)로 구분된다. 이는 주암댐으로 유입되는 퇴적물의 Ni, Cr, Zn 및 Cu의 함량은 지질 기원에 의해 결정되고 있으며 하류지역에는 이들 금속에 의한 인위적인 2차 오염원이 거의 없다는 것을 의미한다. 이와 달리, 3-4차 수계 하상퇴적물의 Pb 함량의 증가는 집수유역 수계의 하류로 갈수록 지질 기원의 자연배치치보다 높은 함량을 가지는 퇴적물과 혼합을 지시하여 농경지, 거주지 및 폐광산에 의한 오염 확산 가능성이 있음을 지시한다(Fig. 5).

위의 연구결과, 집수유역 내에서 주암댐의 중금속오염에 가장 영향을 줄 것으로 판단되는 오염원은 폐금속광산이다. 이들 폐금속광산으로부터 유실되는 광산 폐기물이 3-4차 수계 하상퇴적물의 중금속 함량에 미치는 영향을 평가하고자 폐금속광산(죽보, 전보, 복내, 문덕)을 대상으로 광산폐기물의 영향을 직접적으로 받았을 것으로 생각되는 광산 직하부인 상류 하상퇴적물을 일정 간격으로 채취하여 중금속함량을 분석하였다. 그 결과, 광산부근인 상류 하상퇴적물의 Zn, Cu, Ni 및 Cr 함량은 하류인 3-4차 수계 하상퇴적물의 평균 함량과 거의 유사하여, 이들 원소들에 의한 오염 확산의 증거는 없는 것으로 확인되었다. 그러나 Pb 함량은 평균 102.0 µg/g로, 3-4차 수계 하상퇴적물의 평균 함량에 비해 2.5배 정도 부화되어 있어, 미약하지만 Pb의 오염원이 될 수 있음을 지시한다.

#### 4.3. 중금속의 존재형태

연속추출법은 퇴적물의 구성광물을 종류에 따라 선택적으로 용해시켜 토양과 퇴적물에 오염된 원소의 존

**Table 4.** Chemical partitioning of heavy metals(%) for 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> order stream sediments within the watershed of Juam Reservoir.

	Sample	FI	FII	FIII	FIV	FV	Total
Cr	JA8	0.0	1.3	8.4	14.2	76.1	100
	JA10	1.9	0.0	11.9	7.3	78.9	100
	JA15	0.0	1.7	9.4	12.1	76.8	100
	JA18	0.0	1.4	10.5	6.4	81.8	100
	JA25	0.0	1.0	9.6	8.0	81.4	100
	mean	0.4	1.1	10.0	9.6	79.0	100
Cu	JA8	2.6	1.1	4.2	14.7	77.4	100
	JA15	0.5	1.4	3.4	11.8	82.9	100
	JA18	0.7	2.6	6.1	3.5	87.2	100
	JA25	0.1	2.3	12.0	6.3	79.4	100
	mean	1.0	2.0	8.5	8.3	80.1	100
Ni	JA8	0.0	6.7	24.4	6.3	62.6	100
	JA10	0.0	9.4	21.9	3.0	65.6	100
	JA15	0.0	7.5	18.5	4.7	69.3	100
	JA18	0.0	10.8	16.0	2.7	70.5	100
	JA25	0.0	5.2	14.1	3.1	77.6	100
	mean	0.0	7.9	19.0	3.9	69.1	100
Pb	JA8	0.0	3.8	27.9	8.6	59.7	100
	JA10	0.0	7.3	41.9	6.1	44.6	100
	JA18	0.0	4.3	27.0	4.4	64.3	100
	JA25	0.0	3.5	21.7	6.0	68.8	100
	mean	0.0	4.3	28.0	6.3	61.3	100
Zn	JA8	2.7	1.8	16.0	2.9	76.6	100
	JA10	0.0	1.5	21.4	1.8	75.4	100
	JA15	0.8	5.3	29.9	2.7	61.4	100
	JA18	0.0	7.6	37.5	2.5	52.3	100
	JA25	0.7	1.6	26.3	3.0	68.3	100
	mean	0.9	3.5	26.2	2.6	66.8	100

FI, exchangeable; FII, carbonate; FIII, amorphous Fe-Mn hydroxides; FIV, organic matters and sulfides; FV, residuals.



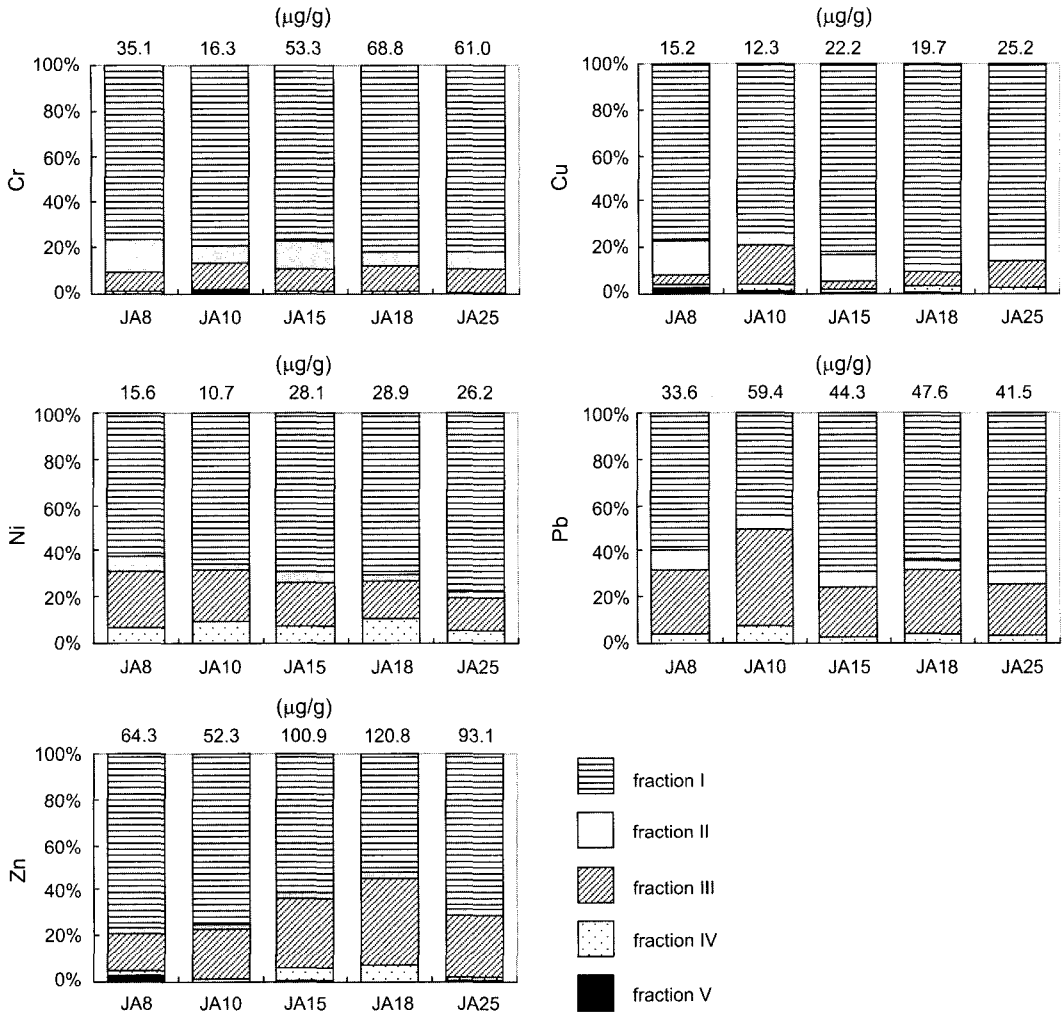


Fig. 6. Partitioning of heavy metals within different fractions(FI-FV) by sequential extraction in 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> order stream sediments from watershed of Juam Reservoir.

재형태를 추정함으로써 물리화학적 환경의 변화에 따른 중금속의 용해, 흡착과 침전반응을 통한 원소의 거동을 추정하는 간접적인 방법으로, 추출단계의 순서에 따라 미량원소의 이동도가 감소한다고 알려져 있다(Lee and Touray, 1998; Robinson *et al.*, 1999; Ryssen *et al.*, 1999; Clark *et al.*, 2000). 3-4차 수계 하상퇴적물에 대한 연속추출 결과, Cr과 Cu는 잔류형태의 함량이 높았고 철-망간산화광물과 유기물과 수반된 형태도 밀접하게 수반되었다. Pb, Ni 및 Zn은 규산염광물로 존재하는 함량이 높았고 다음으로 철-망간산화광물의 형태가 밀접하게 수반되었으며, 소량의 탄산염광물의 형태와 유기물과 수반된 형태가 검출되었다(Table

4; Fig. 6).

연속추출 결과를 이용하여 산화/환원환경의 변화에 따른 하상퇴적물 내 중금속의 거동과 상대적인 이동도를 예측하고자 하였다. 하상퇴적물이 pH 5.0 이하의 일반적인 산성비와 반응하게 되면, 양이온교환형태 및 탄산염광물과 수반되는 중금속이 용해되므로 이와 같은 환경에서의 중금속원소의 상대적인 이동도를 예측하기 위해서는 연속추출결과의 fraction I와 fraction II에서 용출된 중금속 함량을 합해서 이용해야할 것으로 판단된다. 한편 중금속으로 오염된 하상퇴적물이 호수로 유입, 퇴적되어 환원환경에 놓이게 되면, 탄산염광물과 산화광물 등은 불안정하게 되며 유기물의 분해작

용이 일어나게 되어, 이들 광물 및 유기물과 수반된 중금속이 용해된다. 따라서 이와 같은 환경에서 중금속의 이동도를 추정하기 위해서는 fraction I에서 IV까지를 합한 값은 이용한다. 그 결과, fraction I과 fraction II의 결과를 근거로 금속의 상대적인 이동도를 추정하여 보면  $Ni > Zn \cdot Pb > Cu > Cr$ 이다. fraction I에서 fraction IV까지 용해된 각각의 중금속 함량을 모두 합하여 이

동도를 추정한 결과는  $Pb > Zn > Ni > Cr > Cu$ 다.

#### 4.4. 중금속의 용출 거동 특성

3-4차 수계 하상퇴적물을 반응용액 (pH 1-5)과 24시간 동안 반응시킨 후에 최종 pH 값을 측정하였다. pH 3.0-5.0 용액과 반응에서의 최종 pH 값은 일정하게 유지되었으나, pH 1.0-3.0의 용액과 반응하면서 최

**Table 5.** Leaching ratio of heavy metals and final pH for 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> order stream sediments after 24h interaction with HNO<sub>3</sub> solution of various acidity.

Sample	HNO <sub>3</sub> (1×10 <sup>-3</sup> M )	Final pH	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
JA 8	0.0	5.73	0.00	0.59	0.59	0.00	0.00
JA 8	0.01	5.66	0.00	0.58	0.62	0.00	0.00
JA 8	0.03	5.66	0.00	0.46	0.90	0.00	0.00
JA 8	0.1	5.59	0.34	0.54	0.64	0.00	0.00
JA 8	0.3	5.67	0.00	0.25	0.49	0.00	0.00
JA 8	1	5.39	0.28	0.38	0.00	0.00	0.00
JA 8	3	3.59	0.00	0.26	4.78	0.80	5.21
JA 8	10	2.46	1.59	7.32	10.21	5.03	10.70
JA 8	30	1.50	3.87	25.73	12.32	25.53	12.66
JA 8	100	1.07	7.21	36.67	14.73	35.92	16.98
JA 10	0.0	6.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 10	0.01	6.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 10	0.03	6.29	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00
JA 10	0.1	6.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 10	0.3	6.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 10	1	5.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 10	3	3.71	0.00	1.48	4.25	0.65	4.16
JA 10	10	2.4	2.68	16.36	8.67	22.31	8.59
JA 10	30	1.48	6.73	26.05	12.66	47.22	15.21
JA 10	100	1.06	9.29	27.90	15.39	53.17	19.30
JA 15	0.0	6.46	0.25	0.00	0.45	0.00	0.00
JA 15	0.01	6.26	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00
JA 15	0.03	6.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 15	0.1	6.29	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00
JA 15	0.3	6.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 15	1	6.20	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00
JA 15	3	5.09	0.00	0.00	0.78	0.00	0.41
JA 15	10	3.36	0.45	3.27	8.51	2.31	18.81
JA 15	30	1.63	5.11	36.05	12.61	30.31	27.94
JA 15	100	1.12	9.58	45.14	17.54	43.03	34.24
JA 18	0.0	6.76	0.14	0.00	0.17	0.00	0.00
JA 18	0.01	6.56	0.00	0.23	0.28	0.00	0.00
JA 18	0.03	6.54	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 18	0.1	6.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 18	0.3	6.48	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00
JA 18	1	6.43	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00
JA 18	3	5.33	0.15	0.00	0.93	0.00	0.47
JA 18	10	3.43	0.29	6.81	6.30	2.27	20.30
JA 18	30	1.66	5.56	32.79	11.56	32.91	35.57
JA 18	100	1.12	11.15	38.78	15.91	43.25	45.19
JA 25	0.0	6.26	0.00	0.32	0.20	0.00	0.00
JA 25	0.01	6.12	0.00	0.16	0.23	0.00	0.00
JA 25	0.03	6.03	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00
JA 25	0.1	6.01	0.16	0.27	0.00	0.00	0.00
JA 25	0.3	5.84	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00
JA 25	1	5.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
JA 25	3	4.11	0.00	0.25	3.69	0.00	2.34
JA 25	10	2.70	1.13	15.18	8.64	5.36	8.17
JA 25	30	1.59	5.91	45.08	13.75	26.15	16.73
JA 25	100	1.07	9.90	49.05	17.71	36.27	21.48

중 pH 값이 급격하게 감소하였다(Table 5). 이는 모든 하상퇴적물들에도 지질조건 및 지역적인 특성에 따라 최종 pH 값을 완충시킬 수 있는 물질의 함량 차이가 없으며 따라서 산성 환경에서 중금속의 용출거동에 특별한 영향을 주지 않음을 지시한다(Fig. 7).

일반적인 산성비에 해당하는 pH 3.0-5.0 용액과 반응시, 퇴적물 내 모든 중금속원소(Cr, Cu, Ni, Pb 및 Zn)는 거의 용출되지 않아 퇴적물에 함유된 중금속원소의 용해반응에 의한 수질영향이 없을 것으로 추정된다(Fig. 8). 반면에, 주암댐 집수구역 내 폐금속 및 석탄광산이 밀집되어 있는 지역에 분포하는 하상퇴적물인 경우, 황철석의 산화작용으로 반응 후 산도가 pH

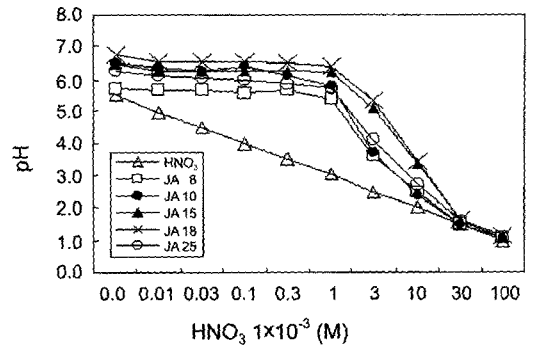


Fig. 7. pH established after 24 h of interaction with HNO<sub>3</sub> solution of increasing acidity.

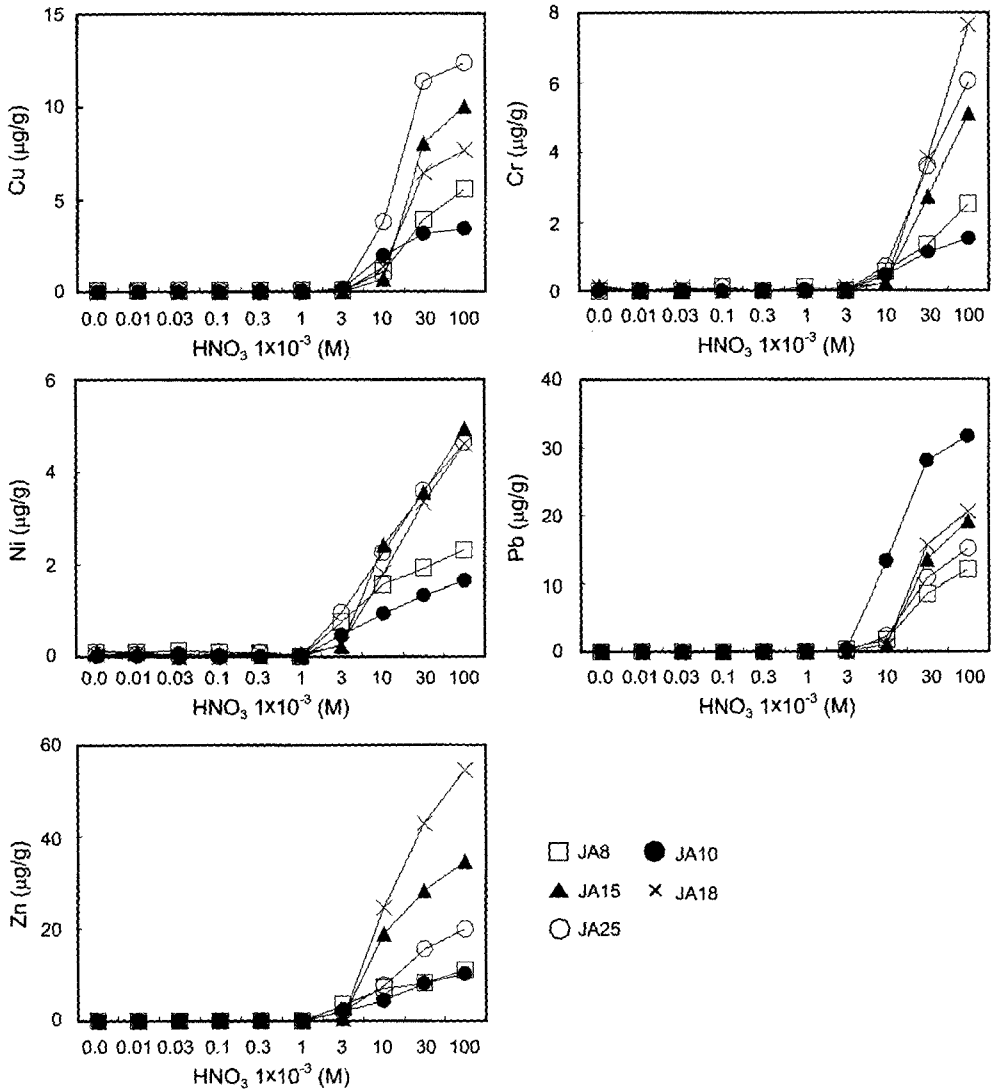


Fig. 8. Concentrations of heavy metals extracted by HNO<sub>3</sub> after 24 h interaction.

3.0 이하로 낮아질 수 있다. 이러한 조건을 고려한 용출실험에서는 반응 후 최종 pH가 3.0에서 1.0으로 급격하게 낮아지면서 모든 중금속원소의 용해가 발생한다. 용출함량을 고려해 볼 때 Zn 및 Pb은 그 함량이 비교적 크게 증가하여 주암담 수질에 크게 영향을 줄 것으로 판단되나, Ni, Cu 및 Cr의 함량은 수질에 영향을 미칠 정도로 높은 함량이 아닌 것으로 판단된다(Table 5; Fig. 8).

3-4차 수계 하상퇴적물을 강산 분해로 처리하여 분석한 총 중금속 함량에 대한 pH 1.0-5.0의 산도에서 용출된 중금속의 비율을 파악하기 위하여, 다음과 같이 용출비(leaching ratio)를 계산하였다.

$$\text{용출비(leaching ratios)} = \frac{[M]_{\text{pH5-1HNO}_3}}{[M]_{\text{acid digestion}}} \times 100\%$$

중금속원소의 용출함량에서 살펴본 바와 같이 주암호로 유입되는 퇴적물 내 중금속원소 중 pH 3.0-5.0 반응용액에서의 용출비는 대부분 1%미만이거나 거의

용출이 되지 않는다. pH 1.0-2.5 반응용액에서의 용출비는 Zn, Pb 및 Cu가 비교적 높은 용출비(약 50%까지)를 보여준다. 이에 비해, Ni과 Cr은 비교적 낮은 용출비(약 15%까지)를 나타낸다(Fig. 9).

3-4차 수계 하상퇴적물 내 중금속원소의 이동성은 퇴적물이 산성비와 반응했을 때는 최초로 용해반응이 시작되는 반응용액의 최종 pH 값을 기준으로 하고, 강한 산성 환경 조건에서 반응했을 때는 반응 후 최종 pH가 서로 일치하는 pH 1.0에서 용출된 함량(용출비)을 기준으로 추정할 수 있다. 그 결과, 산성비를 가정한 pH 3.0-5.0에서의 중금속원소의 상대적 이동도는 Ni=Zn>Pb=Cr>Cu며, 폐광산지역에서 황화광물의 산화작용에 의해 형성된 강한 산성용액과 퇴적물과의 반응을 가정한 pH 1.0-2.5 반응용액에서의 중금속원소의 상대적 이동도는 Pb>Zn=Cu>Ni>Cr이다. 후자의 경우는 연속추출 중 fraction I-IV까지의 중금속 함량을 합하여 추정한 상대적 이동도와 유사한 결과를 보여준다(Pb>Zn>Ni>Cr>Cu).

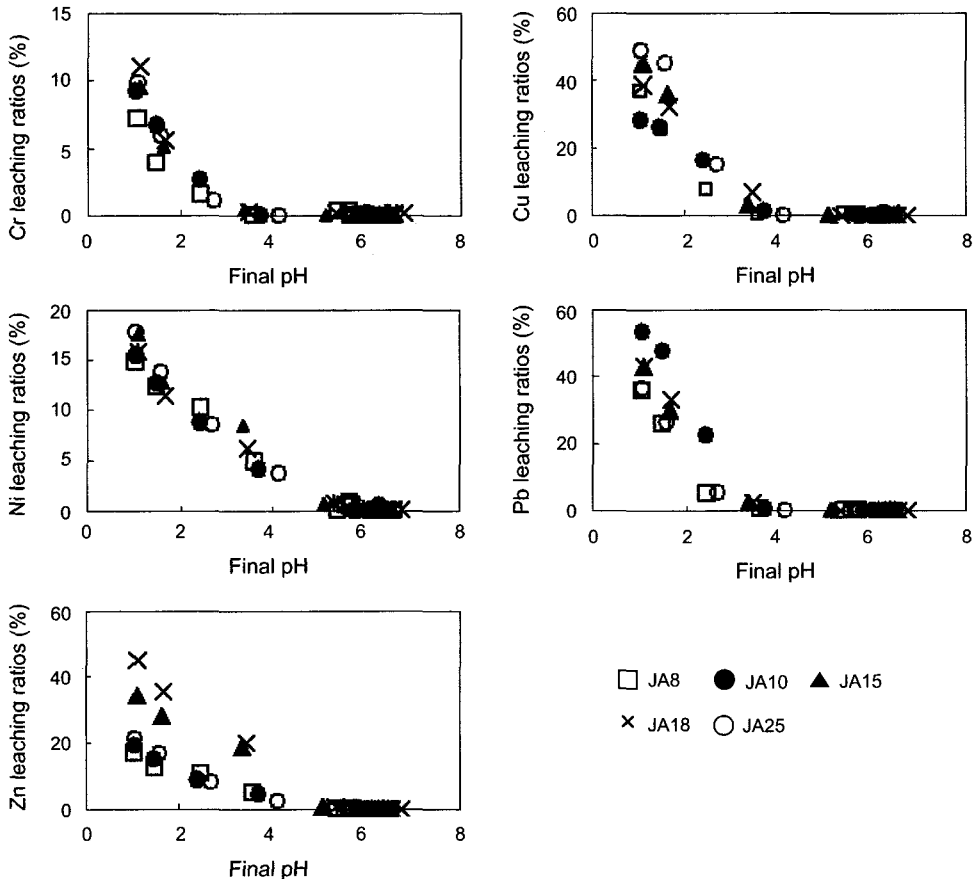


Fig. 9. Concentrations of heavy metals vs pH established after 24 h interaction with HNO<sub>3</sub> solutions having various pH..

## 5. 결 론

주암댐으로 직접 유입될 수 있는 3-4차 수계 하상퇴적물의 중금속 함량은 자연배경치와 거의 유사하여 호저퇴적물에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 그러나 1-2차 수계 하상퇴적물에 비해 하류지역의 3-4차 수계 하상퇴적물 내 Pb의 함량이 증가하여 하류로 갈수록 인위적인 2차 오염기원(주로 폐광산)의 Pb이 혼합되고 있음을 지시한다. 그러므로 현재 하상퇴적물에 포함된 Pb의 함량은 낮으나, 환경조건의 변화에 따라 Pb에 의한 퇴적물오염이 우려된다.

연속추출실험 결과, 중금속의 화학적 존재형태로부터 추정된 중금속의 상대적 이동도는 지표의 산화환경에서는  $Ni > Zn = Pb > Cu > Cr$ 이었고, 주암댐 호저의 환원환경에서는  $Pb > Zn > Ni > Cr > Cu$ 의 순이었다. 한편 산성비 및 폐광산 지역에서 발생할 수 있는 강산성 용액과 3-4차 수계 하상퇴적물과의 반응을 가정하여 수행한 용출실험 결과, 중금속의 상대적 이동도는  $Ni = Zn > Pb = Cr > Cu$ (pH 5.0-3.0) 및  $Pb > Zn = Cu > Ni > Cr$ (pH 2.5-1.0)이었다. 이는 지표의 산화환경에서 퇴적물이 산성비와 반응하게 되면 Ni와 Zn의 이동도가 증가하여 주암댐으로 유입될 수 있음을 지시한다. 그러나 Ni와 Zn의 총함량이 매우 적기 때문에 주암댐의 수질에 크게 영향을 주지 못할 것으로 판단된다. 이에 비해 Pb는 폐광산지역에서 발생할 수 있는 강산성 환경에서 이동도가 제일 크다. 이 결과와 함께 하류로 갈수록 Pb 함량의 증가함을 함께 고려해 볼 때, Pb이 주암댐 수질오염을 일으킬 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있다. 한편 호수저의 환원환경에서 Pb의 이동도가 비교적 높게 나타났는데, 이는 주암댐으로 유입된 퇴적물이 호저에 놓이게 되면, 산화-환원 환경의 변화에 따라 물-퇴적물 경계면에서 Pb이 수중으로 재용출되어 지속적으로 수질을 악화시킬 오염원이 될 수 있음을 지시한다.

산업화와 인구증가로 인하여 질과 양 모두를 만족시킬 수 있는 물의 확보가 중요하며, 댐과 호수의 수질오염을 평가할 수 있는 기술개발이 시급히 요구된다. 앞으로 개발될 댐의 호저퇴적물 오염평가 기술은 전국의 댐과 호수에 적용하여 국가 차원의 담수원의 관리에 활용될 것으로 기대한다.

## 사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 정책연구사업(인공호수(주암댐) 내 중금속의 분포와 집적에 관한 전과정 평

가, 정책-02(연차)-1)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 이평구, 이재호 (1999) 도로변 토양의 오염특성과 Pb, Zn, Cd 및 Mn의 침출거동에 미치는 pH와 반응시간의 영향. *자원환경지질*, 32권, p. 53-62.
- 정희만 (2003) 소양호 저층퇴적물의 환경퇴적학적 연구. *강원대학교 석사학위 논문*, 123p.
- 한국수자원공사 (2001) 주암다목적댐 관리연보. 391p.
- 환경부 (2001) 대기환경연보. 2000, 49p.
- Baruah, N.K., Kotoky, P., Bhattacharyya, K.G. and Borah, G.C. (1996) Metal speciation in Jhanji River sediments. *The Science of Total Environment*, v. 193, p. 1-12.
- Carignan, R. and Tessier, A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1179-1188.
- Clark, M.W., Davies-McConchie, F., McConchie, D. and Birch, G.F. (2000) Selective Chemical extraction and grain size normalisation for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. *The Science of Total Environment*, v. 258, p. 149-170.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O. (1978) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, v. 12, p. 1309-1315.
- Dold, B. (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 80, p. 55-68.
- Hamel, S.C., Ellickson, K.M. and Liroy, P.J. (1999) The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *The Science of Total Environment*, v. 243-244, p. 273-283.
- Kersten, M. and Forstner, U. (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment. *Water Science and Technology*, v. 18, p. 121-130.
- Kramer, J.R. and Allen, H.E. (1988) Metal speciation: theory, analysis and application. Lewis Publishers, MI, USA.
- Lee, P.K., Baillif, P. and Touray, J.C. (1997b) Geochemical behavior and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Environmental Geology*, v. 32, p. 142-152.
- Lee, P.K. and Touray, J.C. (1998) Characteristics of a Polluted Artificial Soil Located along a Motorway and Effects of Acidification on the Leaching Behavior of Heavy Metals (Pb, Zn, Cd), *Water Research*, v. 32, no. 11, p. 3425-3435.
- Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R. and Millan, E. (2000) Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, v. 110, p. 3-9.

- Maiz, I., Esnaola, M.V. and Millan, E. (1997) Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, v. 206, p. 107-115.
- Perin, G., Fabris, R., Manente, S., Wagener, A.R., Hamacher, C. and Scotto, S. (1997) A Five-Year Study on the Heavy-metal Pollution of Guanabara Bay Sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and Evaluation of the Metal Bioavailability by means of Geochemical Speciation. *Water Research*, v. 31, p. 3017-3028.
- Robinson, B.H., Brooks, R.R., Gregg, P.E.H. and Kirkman, J.H. (1999) The nickel phytoextraction potential of some ultramafic soils as determined by sequential extracion. *Geoderma*, v. 87, p. 293-304.
- Ryssen, R.V., Leermakers, M. and Baeyens, W. (1999) The mobilisation potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification. *Environmental Science & Policy*, v. 2, p. 75-86.
- Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *analytical Chemistry*, v. 51, p. 844-851.

---

2004년 2월 19일 원고접수, 2004년 6월 1일 게재승인.